

## Новая трёхкомпонентная реакция изоцианидов с изотиоцианатами и тиокарбаматами

Токарева М.И., Миронов М.А.

ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,  
620002, Екатеринбург, Мира 19. Тел: 343 375 4888; E-mail: tokarevami@mail.ru

Обнаружена новая трёхкомпонентная реакция изоцианидов, тиокарбаматов и изотиоцианатов, приводящая к неизвестным ранее 5-тиооксо-2,5-дигидро-1Н-имидазолиум-4-тиолатам. Полученные соединения являются исходными синтонами в новом методе получения несимметричных этандитиоамидов. Как сами имидазолиумтиолаты, так и этандитиоамиды являются потенциальными комплексообразователями для аналитической химии, реагентами для копировальных и лазерных технологий, а также потенциальными биологически активными соединениями.

### Введение

Симметричные этандитиоамиды (дитиооксамиды) давно известны как комплексоны в химическом анализе, и в частности рубеоноводородная кислота, которая образует с катионами многих металлов окрашенные комплексные соединения (рубенаты) и широко используется в аналитической химии для качественного и количественного определения катионов таких металлов, как Cu, Co, Ni, Fe, Ag и др.<sup>1</sup>. Кроме того, этандитиоамиды и их комплексы с металлами применяются в качестве топливных добавок для дезактивации металлов, ускорителей вулканизации, бактериостатиков, регуляторов роста растений, в копировальных технологиях<sup>2</sup>, фотолитографии, термографии<sup>3</sup> и в качестве полупроводников<sup>4</sup>. Симметрично замещённые дитиооксамиды получают взаимодействием незамещённых дитиооксамидов с первичными аминами. Несколько несимметричных диалкил- и диарилтиооксамидов было получено путём тионирования соответствующих оксамидов избытком пентасульфида фосфора в кипящем сухом ксилоле<sup>5</sup>. Целью наших исследований была разработка нового эффективного метода синтеза *несимметричных этандитиоамидов*.

### Результаты и обсуждение

Недавно нами была обнаружена новая трёхкомпонентная реакция третбутилизотиоцианида с 3-трифторбензилизотиоцианатом и этиловым спиртом с образованием 3-трет-бутил-2-этокси-5-тиоксо-1-(3-трифторметилфенил)-2-(3-трифторметилфениламино)-2,5-дигидро-1Н-имидазолиум-4-тиолата (схема 1). Строение полученного соединения было подтверждено методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H,

масс-спектрометрии и рентгено-структурным анализом. В масс-спектре наблюдается пик молекулярного иона, соответствующий расчётной молекулярной массе, а также пики осколочных ионов, соответствующие распаду молекулы согласно схеме 2.

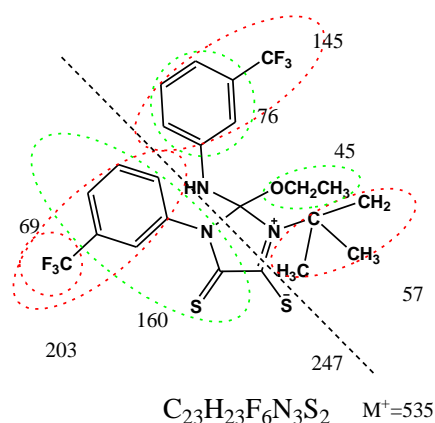


Схема 2

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются сигналы боковых групп (остатков изотиоцианата, тиокарбамата, изоцианида и спирта). Рентгено-структурный анализ подтвердил предложенную нами структуру тиооксоимидазолиумтиолата.

Кроме того, были изучены условия проведения реакции и показано, что реакция идёт только при комнатной температуре в присутствии основного катализатора. Среди изученных нами оснований наилучшие результаты показал пиридин. При изучении механизма данной реакции было установлено, что на первом этапе происходит взаимодействие изотиоцианата и спирта с

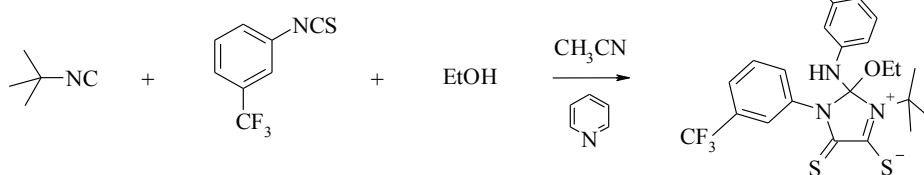


Схема 1

образованием тиокарбамата, который затем вступает в реакцию со второй молекулой изотиоцианата и изоцианидом, образуя тиооксоимидазолиумтиолат.

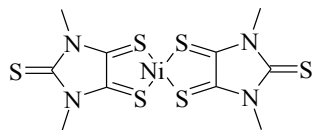


Схема 3

Следует отметить, что в литературе нами не было найдено примеров получения подобных гетероциклических систем. Кроме того, данный гетероцикл является циклическим аналогом этандитиоамидов и тоже может проявлять свойства, характерные для этих соединений. Группой итальянских учёных были получены металлокомплексы дизамещённых имидазолидин-2,4,5-тритионов (схема 3), которые являются идеальными реагентами для применения в Nd:YAG лазерной технологии<sup>6</sup>. Данные комплексы получают путём сульфирования дизамещённых имидазолидин-2-тион-4,5-диононов реагентом Лавессона в присутствии хлорида соответствующего металла в инертной атмосфере.

На основе обнаруженной нами реакции был предложен новый метод синтеза ациклических этандитиоамидов путём гидролиза полученных имидазолиумтиолатов.

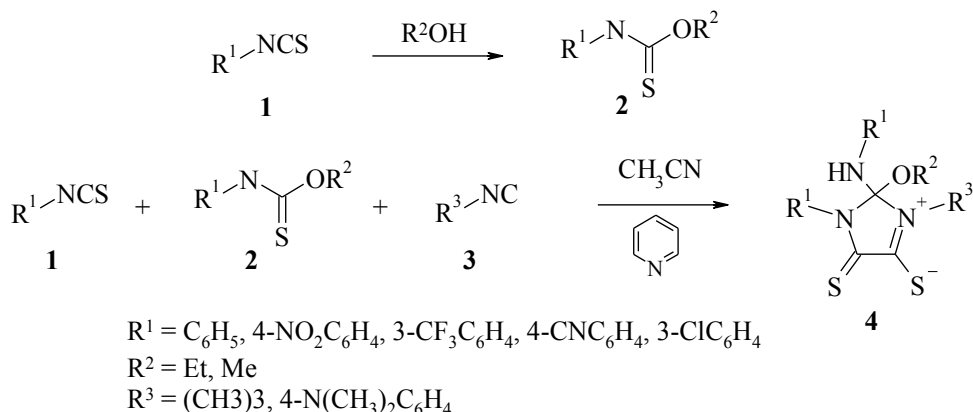


Схема 4

Для получения несимметричных этандитиоамидов был разработан другой метод, основанный на использовании в качестве одного из трёх реагентов тиокарбамата. К целевым несимметричным тиооксоимидазолиумтиолатам 4 приводит взаимодействие изотиоцианатов 1, тиокарбаматов 2 и изоцианидов 3, несущих различные заместители (схема 4). Был получен ряд соединений 4, строение которых также было подтверждено методами спектроскопии ЯМР  $H^1$  и масс-спектрометрии. Исходя из полученных нами данных, можно сделать вывод, что большое значение на протекание реакции оказывает влияние заместителей в изотиоцианате и тиокарбамате. Реакция протекает быстрее при включение в фенильное кольцо изотиоцианатов

электроноакцепторных, а тиокарбаматов электронодонорных заместителей.

В дальнейшем нами планируется разработка методики гидролиза тиооксоимидазолиумтиолатов с целью получения этандитиоамидов.

## Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений проводился при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках “Silufol-254” и “Sorbfil-254” в системе – хлороформ. Спектры ЯМР  $H^1$  регистрировали на спектрометре “Bruker DRX-400” (400 МГц) в  $DMCO-D_6$  или  $DMCO-D_6 + CCl_4$  с внутренним стандартом ТМС; масс-спектры – на приборе “Varian MAT 311A” при ускоряющем напряжении 3 кВ и энергии ионизации электронов 70 эВ с прямым вводом образца в источник.

**Общая методика.** К раствору изотиокарбамата (0,7 ммоль) в ацетонитриле (1 мл) добавляли изотиоцианат (0,7 ммоль), изонитрил (0,7 ммоль) и пиридин (50 мкл). Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре и после прохождения реакции (контроль по ТСХ) либо центрифугируют выпавший осадок продукта с последующей промывкой его ацетонитрилом, либо разделяют полученную смесь с помощью высокопроизводительной флеш-хроматографии.

## Библиографический список

- 1 Москвичёв Ю.А., Фельдблюм В.Ш. *Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение)*: Монография. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. 411 с.
- 2 Hurt R.N. Review of scientific and patent literature on dithiooxamide: Its substituted derivatives and their metal complexes. Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., 1963.
- 3 Xerox Corp., British Patent 1,029, 997 (May 18, 1966).
- 4 Dewar M.J.S. and Talati A.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86. P. 1592.
- 5 Haske B.J., Matthews M.E., Conkling J.A., Perzanowski H.P. // *J. Org. Chem.* 1967. Vol. 32. P. 1579-1583.
- 6 Aragoni M.C., Arca M., Demartin F., Devillanova F.A., Garau A. et al. // *Journal of the American Chemical Society.* 1999. Vol. 121. P. 7098-7107.